

А. А. САУКОВ

РТУТЬ В БАРИТАХ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 31 XII 1938)

Нами изучены были на содержание ртути бариты различных месторождений СССР, полученные из Минералогического музея Академии Наук СССР, из музея Московского геолого-разведочного института (через Н. А. Смольянинова), а также от ряда экспедиционных работников и из собственных сборов. Насколько мне известно, в литературе никаких указаний относительно содержания ртути в баритах не имеется. Однако исследования в этом отношении раньше производились К. А. Ненадкевичем, который, пользуясь разработанным им чрезвычайно чувствительным спектральным методом определения ртути, впервые констатировал ее наличие в баритах и флюоритах некоторых месторождений. К сожалению исследования К. А. Ненадкевича до сих пор остались неопубликованными.

При исследованиях нами применялись в основном два метода: спектральный метод К. А. Ненадкевича—для качественного и грубо количественного определения и разработанный нами нефелометрический метод определения малых количеств ртути ⁽¹⁾—для количественных определений. Сущность первого метода любезно сообщена была мне автором, который с большой готовностью помог мне также в конструировании необходимой аппаратуры и всегда помогал своими советами, за что приношу ему свою благодарность.

Сущность метода К. А. Ненадкевича заключается в следующем. Измельченное испытуемое вещество в количестве 1—3 г помещается в кварцевую пробирку, соединенную посредством вакуумной замазки с измененной трубкой Гейслера, снабженной двумя притертыми кранами и платиновыми электродами, впаянными в притертые стеклянные пробки, которые при желании могут быть из трубки вынуты. На электроды надеваются небольшие алюминиевые цилиндрики, которые предохраняют электроды от заражения ртутью и сами после их заражения могут быть легко заменены новыми. Перед началом работы в системе посредством масляного насоса создается вакуум в несколько тысячных долей миллиметра. Электроды соединены с катушкой Румкорфа, которая питается током от аккумулятора, напряжением в 4 V. Свечение трубки наблюдается через визуальный спектроскоп. Если испытуемое вещество в кварцевой пробирке, соединенной с вакуумной системой, нагреть на пламени газовой горелки, пары ртути попадут в трубку, и их спектр легко обнаружить посредством спектроскопа. Особенно хорошо наблюдать зеленую линию с $\lambda=5460.72\text{\AA}$. Опыт показал, что таким образом можно быстро обнаружить присутствие ртути во многих минералах и горных породах в количестве уже одной миллионной доли процента. При некотором опыте по интенсивности спектра можно для малых количеств ртути (в пределах от $1\cdot 10^{-8}\%$ до $1\cdot 10^{-3}\%$) дать и грубо количественную оценку.

Количественное определение ртути в баритах производилось по разработанному нами нефелометрическому методу⁽¹⁾. Результаты тех и других определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание ртути в некоторых баритах СССР

Месторождение	Характеристика баритов	Результаты спектрального анализа	Результаты количественного анализа в %
Тюя-Муюн, главная жила	Желто-бурый	Очень яркая линия	$1.9 \cdot 10^{-2}$
» » »	Коричневый	» » »	$1.7 \cdot 10^{-3}$
» » »	Баритовый туф	» » »	—
» » »	Красный	» » »	$8.5 \cdot 10^{-4}$
» » »	Молочно-белый	Выше средней	$5.6 \cdot 10^{-4}$
» » »	Белый, листоватый	Яркая линия	$6.4 \cdot 10^{-4}$
Тюя-Муюн, большая баритовая пещера	Зонарный	Слабая »	—
Тюя-Муюн, Академическая жила		Средняя »	$5 \cdot 10^{-4}$
Ашат, Туркестанский хребет	Белый, сплошно	Очень яркая линия	$1.0 \cdot 10^{-3}$
Хайдаркан, Сзв. поле . . .	Белый	Очень яркая линия	$2 \cdot 10^{-3}$
Парвинское месторождение, Таджикская ССР	Оптический	Средняя линия	$2.4 \cdot 10^{-5}$
Куликолон, ТССР	Белый, 1-й генерации	Очень яркая линия	$1.5 \cdot 10^{-3}$
» »	Почти прозрачный, 2-й генерации	Средняя линия	—
» »	Прозрачный, 3-й генерации	Выше средней линия	$7.2 \cdot 10^{-4}$
Баритовая копь, Ю. Урал	Голубовато-белый	Средняя линия	$2.8 \cdot 10^{-4}$
Асызский округ, Зап. Сибирь		» »	$1.5 \cdot 10^{-4}$
Новый Карантин, Крым	Барит с халцедоном	Почти яркая линия	$3.4 \cdot 10^{-4}$
Мангышлак, Кара-тау . .	Барит с железными охрами	Почти средняя линия	—

Гораздо большее количество исследованных баритов показало при спектральном исследовании слабые линии ртути или даже отсутствие их. Таковы бариты: Оленьего острова (Карелия), Слюдянки (Забайкалье), Салагира, Чувашских степей, Кузнецихи (Челябинской обл.), Коктебеля, Катырта-Сорая, Керчи и других месторождений Крыма; Сабрегело и Локнари (Грузия), Джебказгана, Бадама, Кзыл-Эспе, Найзатаса, Майкаина (Казахстан), Такели и Айубинского, Барнаваджского и др. (Таджикистан), Арпаклена (Туркмения). В этих баритах содержание ртути меньше $1 \cdot 10^{-5} \%$.

В баритах ртутных месторождений Хайдаркана и Ашата хотя и не заметно было включений киновари даже при рассматривании под микроскопом, все же для большей гарантии они предварительно после тщательного измельчения несколько раз обрабатывались царской водкой.

Тем более не удавалось убрать ртуть указанным способом из других баритов. Отсюда вытекало предположение, что ртуть входит в кристаллическую решетку барита.

Обратившись к радиусам ионов, имеем для Ba^{2+} — 1.43 \AA , для Hg^{2+} — 1.12 \AA . Для одновалентной ртути радиус иона неизвестен, но мы его примерную величину можем получить, исходя из величин соседних ионов: золота (1.37) и таллия (1.49). Среднее для Hg^{1+} получается 1.43 \AA , т. е. то же самое, что и для бария. Следовательно, если исходить из величин радиусов ионов, вероятнее было предположение об изоморфизме бария с одновалентной ртутью.

Чтобы проверить это предположение, мы совместно с Н. С. Крупенио, а затем с Н. Х. Айдиньян провели опыты по синтезу сернокислого бария из растворов в присутствии солей одновалентной и двухвалентной ртути. В первом случае $BaSO_4$ осаждался из раствора $Ba(NO_3)_2$ в присутствии $HgNO_3$ посредством Na_2SO_4 ; во втором случае осаждение $BaSO_4$ производилось из раствора $BaCl_2$ в присутствии $HgCl_2$ тем же сульфатом натрия. Осадки в том и другом случае очень тщательно промывались, несколько раз обрабатывались царской водкой, а также азотной кислотой при нагревании и на холоду, чтобы убрать всю ртуть, которая не вошла в кристаллическую решетку.

В результате во всех опытах с двухвалентной ртутью оказалось, что она в полученном барите не содержится: это подтверждалось и спектроскопическим методом К. А. Ненадкевича, и нашим нефелометрическим. Наоборот, одновалентная ртуть постоянно и в довольно высоких количествах входила в синтетический барит, причем ее количество колебалось в зависимости от условий и скорости осаждения. К тем же выводам в основном пришел и К. А. Ненадкевич.

Результаты наших опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Дата опытов	Синтез $BaSO_4$ в присутствии	Результаты спектрального анализа на ртуть	Результаты количественного анализа на ртуть в %
25 X 1937	Hg^{1+}	Очень яркая линия	0.0027
25 X 1937	Hg^{2+}	Слабая линия	Не обнаружено
4 I 1938	Hg^{1+}	Очень яркая линия	0.065
25 XI 1938	Hg^{2+}	Слабая линия	Не обнаружено
25 XI 1938	Hg^{1+}	Очень яркая линия	0.51

Из приведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Одновалентная ртуть может изоморфно входить в сульфат бария.
2. Двухвалентная ртуть этим свойством не обладает.
3. Если образование природных баритов происходит в присутствии солей закисной ртути, имеет место «захват» ртути кристаллической решеткой барита. Очевидно, чем больше было ртути, тем больше ее (до известного предела) будет захвачено баритом. Поэтому бариты вблизи ртутных месторождений и вообще в районах с повышенным кларком ртути будут обогащены ртутью и следовательно иногда могут являться индикаторами при поисках ртутных месторождений. Примерами могут являться многие бариты Средней Азии.
4. Исключительно высокое содержание ртути в некоторых баритах Тюя-Муюна частично объясняется, может быть, указанной выше причиной, но не исключена возможность и других объяснений, в том числе основанных на наличии здесь богатых радиоактивных руд.

Институт геологических наук
Академии Наук СССР.
Москва.

Поступило
31 XII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Сауков, ДАН, XX, № 5 (1938)*.

* Пользуемся случаем исправить опечатку в цитируемой статье А. А. Саукова. На стр. 376, 2—3 строки сверху, напечатано: «в любом растворе царской водки», должно быть: «в слабом растворе...».